

废尼龙 66 醇解制备己二酸二甲酯

黄 梅¹, 刘福胜^{1*}, 宋修艳^{2*}, 宋湛谦¹

(青岛科技大学 化工学院, 青岛 266042)

2. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 青岛 266042)

摘要:以浓硫酸为催化剂,对尼龙 66(PA66)甲醇醇解反应进行了研究。采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振技术(¹H NMR)对醇解产物进行了表征,并确认醇解产物为己二酸二甲酯(DMA)和己二胺(HMD)。采用 L₉(3⁴)正交实验方法,考察了反应温度、反应时间、催化剂用量及甲醇用量等因素对醇解反应结果的影响,并获得较佳工艺条件为:PA66 和硫酸的摩尔比 1:2;PA66 和甲醇的摩尔比 1:20;反应温度为 120℃;反应时间为 5h。在此工艺条件下,PA66 转化率为 100%,DMA 和 HMD 的收率分别达到 86.04%和 88.62%。

关键词:尼龙 66; 醇解; 己二酸二甲酯; 己二胺

尼龙 66(PA66)也称聚酰胺 66,是人类成功研制并实现工业化的第一个聚酰胺纤维品种。由于具有良好的耐磨性、耐溶剂性及优良的力学性能等,除了大量用于纺织品生产外,在塑料工业、渔业及农业上也得到了广泛应用^[1]。但 PA66 在生产与使用过程中不可避免地会产生废料,随着社会对 PA66 消费需求的增加,这些废弃物也越来越多,而这些废旧材料在自然条件下难以降解,带来了不可忽视的环境问题。因此,对废料的降解回收已成为急需解决的问题^[2,3]。目前,回收利用的方法主要有能量回收、物理回收和化学回收。其中化学方法又称三级回收,即在热和化学试剂的作用下,尼龙材料发生降解反应,转化成小分子单体或其它化工原料,从而实现资源的循环利用。因此,化学回收是符合原子经济性和环境友好原则的最佳回收方法^[4]。

目前废旧 PA66 化学回收方法主要有热裂解法^[5,6]、氨解法^[7,8]和水解法^[9,10]。其中,关于水解法的研究报道较多,例如专利 CN101423478A^[9]提供了一种以甲酸作助溶剂,硫酸为催化剂,PA66 水解生产己二酸和己二胺的方法;专利 CN101857540A^[10]以盐酸为催化剂解聚 PA66,得到己二酸和己二胺盐酸盐,己二胺盐酸盐与双氰胺在 170~190℃下发生聚合得到聚六亚甲基单(双)胍盐酸盐。尽管上述工艺可降解 PA66 回收相应单体,但均存在工艺流程复杂、反应时间较长、后处理步骤繁琐等缺点。另有 Meng 等^[11]考察了 PA66 在超临界条件下的水解反应,并取得一定研究进展,但反应条件苛刻,需在高温高压条件下进行(380℃,22.0~28.0MPa),对设备材质要求高,难以实现大规模操作。

本文主要研究了以浓硫酸为催化剂,对 PA66 甲醇醇解反应进行了考察,回收相应的产品己二酸二甲酯和己二胺,探讨了各反应条件对醇解结果的影响,并优化出适宜的工艺条件。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

尼龙 66,华峰集团有限公司;浓硫酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;己二酸二甲酯,上海麦克林生化科技有限公司;甲醇、乙酸乙酯,分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂;氢氧化钙,分析纯,天津

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.02.008

收稿:2017-05-26;修回:2017-11-11;

基金项目:国家自然科学基金(51673106),山东省自然科学基金(ZR2015BM029),山东省科技攻关项目(2016GSF116005);

作者简介:黄梅(1993—),女,硕士研究生,主要从事精细化学品合成及化工工艺的研究;

* 通讯联系人:刘福胜,教授,主要从事精细化学品合成及废旧聚合物化学回用研究。E-mail:liufusheng63@sina.com;宋修艳,副教授,主要从事有机合成及废聚物再资源化的研究。E-mail:xiuyansong@126.com.

市广成化学试剂有限公司。

510P FT-IR 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;AV500 核磁共振波谱仪,德国 Brucker 公司。

1.2 实验方法

称取一定量的 PA66 (w_1)、甲醇及浓硫酸置于密闭的带有磁力搅拌和温度计的高压釜中,在设定温度及体系自身产生压力下加热搅拌反应一定时间。反应结束后,将高压釜放入水中冷却至室温,经过滤、干燥得未降解的 PA66 (w_2);采用乙酸乙酯(20mL×3)萃取滤液,合并萃取液,减压蒸馏收集相应馏分得精制的 DMA(w_3);向萃余液中加入足量氢氧化钙,搅拌、加热,使反应完全。减压蒸馏,收集相应馏分得精制的 HMD(w_4)。计算 PA66 转化率、DMA 和 HMD 收率的公式如下:

$$\text{PA66 转化率} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\%$$

(1)

$$\text{DMA 收率} = \frac{w_3}{w_1} \times \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

(2)

$$\text{HMD 收率} = \frac{w_4}{w_1} \times \frac{M_1}{M_3} \times 100\%$$

(3)

式中 M_1 代表 PA66 重复单元的摩尔质量; M_2 代表 DMA 的摩尔质量; M_3 代表 HMD 的摩尔质量。

2 结果与讨论

2.1 醇解反应的正交实验

以产物 DMA 的收率为指标,选定反应温度、反应时间、催化剂用量和甲醇用量设计正交实验,因素水平安排见表 1。实验结果如表 2 所示。表 2 中 k_i 所在行表示每个因素的 i 水平所对应数据之和的平均值。 R 为极差,是指同一因素的 k_1 、 k_2 、 k_3 中最大值减去最小值之差。直观而言, R 值越大,表示该因素对实验指标的影响也越显著。

表 1 正交试验因素及水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experimental

水平	因素			
	温度/(℃)	时间/(h)	$n(\text{甲醇}):n(\text{PA66})$	$n(\text{硫酸}):n(\text{PA66})$
1	110	4	15:1	1.5:1
2	120	5	20:1	2.0:1
3	130	6	25:1	2.5:1

由正交实验的结果进行极差分析可知 $R_1 > R_4 > R_2 > R_3$,也就是说影响 PA66 醇解反应的因素依次是:温度、催化剂用量、时间、甲醇用量。从表 2 中还可以看出较佳的反应条件为 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})=1:2$; $n(\text{PA66}):n(\text{甲醇})=1:20$;温度 120℃;反应时间 5h。从能源消耗、设备安全和经济效益等角度考虑,有必要将各因素对醇解反应的影响再进行研究。

2.2 反应温度对醇解反应的影响

在 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸}):n(\text{甲醇})=1:2.5:10$,反应时间为 4h 条件下,考察了反应温度对 PA66 醇解反应的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,反应温度对 PA66 的转化率及产物的收率影响显著,其值均随着反应温度的升高而呈现上升趋势。当反应温度由 90℃上升至 120℃时,PA66 的转化率由 44.56%达到 100%。DMA 和 HMD 的收率分别达到 50%和 50.97%。继续升温至 130℃,产物收率增加缓慢,表明醇解反应在 120℃时已经达到平衡。考虑到升高反应温度对设备的材质要求也越高,还会增加相应的能耗,因此,选择 PA66 醇解反应的较佳反应温度为 120℃。

表 2 PA66 醇解正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results of methanolysis of PA66

编号	温度/(℃)	时间/(h)	$n(\text{甲醇}):n(\text{PA66})$	$n(\text{硫酸}):n(\text{PA66})$	DMA 的收率(%)
1	1	1	1	1	10.00
2	1	2	2	2	47.86
3	1	3	3	3	45.02
4	2	1	2	3	68.56
5	2	2	3	1	53.78
6	2	3	1	2	77.89
7	3	1	3	2	68.34
8	3	2	1	3	75.42
9	3	3	2	1	52.29
k_1	34.293	48.967	54.437	38.690	
k_2	66.743	59.020	56.237	64.697	
k_3	65.350	58.400	55.400	63.000	
R	32.450	10.053	1.800	26.007	

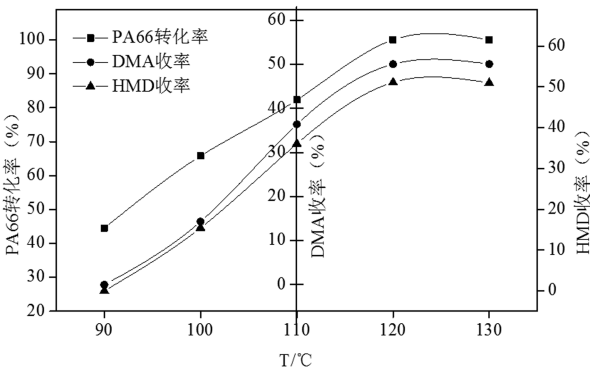


图 1 反应温度对醇解反应的影响

Figure 1 The effects of reaction temperature on the methanolysis of PA66

2.3 反应时间对醇解反应的影响

在 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸}):n(\text{甲醇})=1:2.5:10$, 反应温度为 120°C 条件下, 考察了反应时间对醇解反应结果的影响, 如图 2 所示。

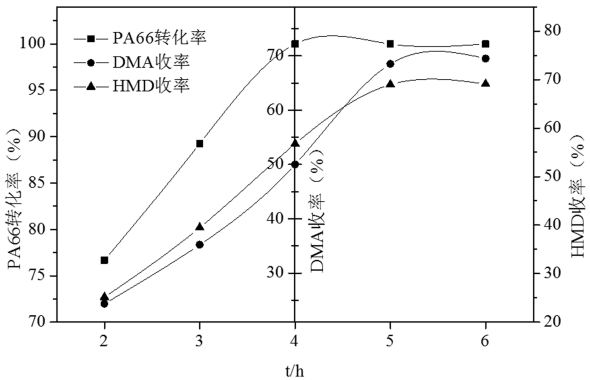


图 2 反应时间对醇解反应的影响

Figure 2 The effects of reaction time on the methanolysis of PA66

从图 2 中可以看出,反应时间对醇解反应的影响比较明显,当反应时间为 2 h 时,PA66 的转化率为 77.67%,DMA 和 HMD 收率相对较低,分别为 24.8%和 12.2%。随着反应时间的延长,产物收率呈明显上升趋势,当反应时间为 5 h 时,PA66 完全转化,DMA 和 HMD 的收率分别达到 68.48%和 69.10%。继续延长反应时间,产物收率趋于平缓,其原因可能是此时反应已达到平衡。因此,反应时间为 5 h 为较合适的选择。

2.4 催化剂用量对醇解反应的影响

在 $n(\text{PA66}):n(\text{甲醇})=1:10$,反应时间为 5 h,反应温度为 120℃ 的条件下,考察了催化剂用量对醇解反应结果的影响,结果如图 3 所示。

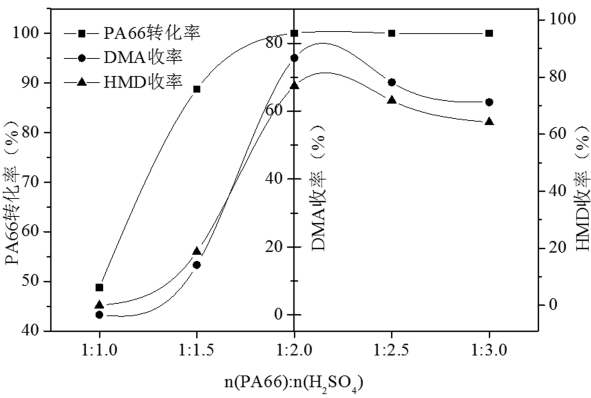


图 3 催化剂用量对醇解反应的影响

Figure 3 The effects of sulfuric acid amount on the methanolysis of PA66

由图 3 可以看出,随着催化剂硫酸用量的增加,PA66 的转化率呈现上升趋势,而产物收率的变化出现两个阶段。当 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})$ 在 1:1.0~1:2.0 之间时,PA66 转化率由 48.75%上升为 100%,DMA 和 HMD 的收率由 0 分别增加到 75.65%和 76.90%。继续增加催化剂硫酸的用量,PA66 的转化率无明显变化,而两种产物的收率呈现下降趋势。分析原因,硫酸用量过多,反应体系粘度增加,阻碍了 PA66 与甲醇的接触,不利于酯的形成。因此,选择 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})=1:2.0$ 作为较佳的催化剂用量。

2.5 甲醇用量对醇解反应的影响

在 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})=1:2.0$,反应温度为 120℃,反应时间为 5 h 的条件下,考察了甲醇用量对醇解反应结果的影响,如图 4 所示。

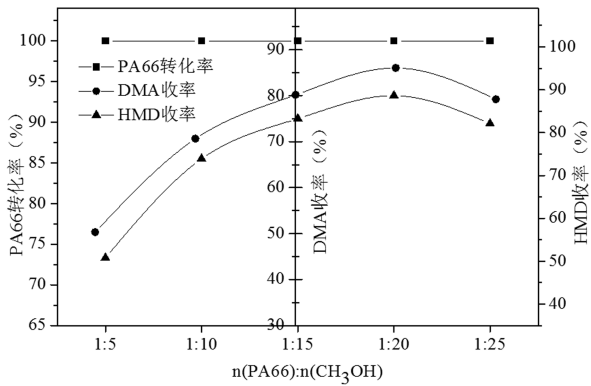


图 4 甲醇用量对醇解反应的影响

Figure 4 The effects of methanol amount on the methanolysis of PA66

由图 4 可知,甲醇用量对 PA66 转化率的影响较小。而产物的收率随甲醇用量的不断增大呈现先增

加后减小的趋势,当 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})$ 在 $1:5\sim 1:20$ 时,DMA 和 HMD 的收率分别从 50.32% 和 50.79% 增至 86.04% 和 88.62% ,当 $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})$ 大于 $1:20$ 时,两者收率反而有明显下降的趋势。其原因可能是增加甲醇的用量,降低了体系中硫酸的浓度,导致其催化活性也降低。因此,选择 $n(\text{PA66}):n(\text{甲醇})=1:20$ 作为较佳的甲醇用量。

2.6 DMA 的表征

2.6.1 FT-IR 分析 产品 DMA 与标样 DMA 的 FT-IR 谱图如图 5 所示(液膜法)。图中产品的谱图与标样几乎完全一致,表明所得产品与标样的结构相同。主要特征峰如下:在 2954cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,在 2873cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰,在 1738cm^{-1} 附近为酯的 $-\text{C}=\text{O}$ 特征伸缩振动吸收峰,在 1200cm^{-1} 附近出现的吸收峰为酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。

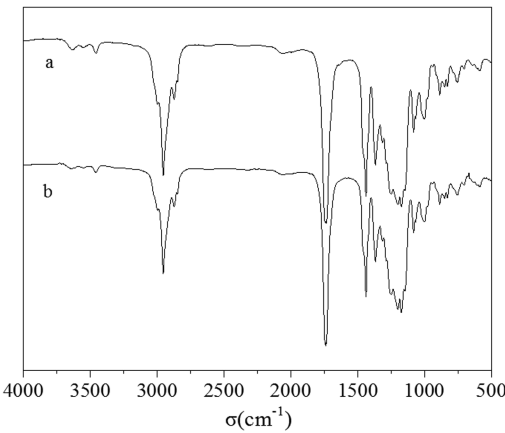


图 5 产品 DMA 和标样 DMA 的红外谱图
a. 标样;b. 产品

Figure 5 FT-IR spectra of standard and obtained DMA samples
a. standard sample; b. product

2.6.2 ^1H NMR 分析 图 6 是 PA66 醇解产物的 ^1H NMR 谱图(CDCl_3 为溶剂)。由图中可以看出,化

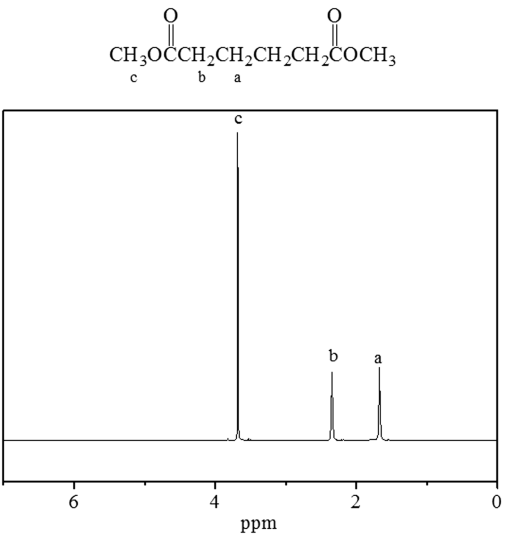


图 6 产品 DMA 的核磁谱图

Figure 6 ^1H NMR spectrum of obtained DMA sample

学位移值 $\delta=1.76$ 出现的多重峰可归属为中间的两个 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个质子, 化学位移值 $\delta=2.35$ 出现的三重峰为与羧基相连的两个 $-\text{CH}_2-$ 上 2 个质子, 化学位移值 $\delta=3.68$ 处的单峰为 $-\text{CH}_3$ 上的 3 个质子的化学位移。经 IR 和 ^1H NMR 确认了产品即为 DMA。

2.7 HMD 的表征

2.7.1 FT-IR 分析 所得 HMD 的 FT-IR 谱图如图 7 所示(KBr 压片法)。由图可知, 在 3339cm^{-1} 附近出现强的 N—H 的伸缩振动吸收峰, 以及指纹区 1320cm^{-1} 左右出现的中等强度的 C—N 吸收峰, 证明分子中存在 $-\text{NH}_2$ 官能团。在 2937cm^{-1} 附近出现中等强度 C—H 的伸缩振动吸收峰, 以及 1475cm^{-1} 附近出现的 $-\text{CH}_2-$ 的剪式振动吸收峰, 表明分子中 $-\text{CH}_2-$ 的存在。

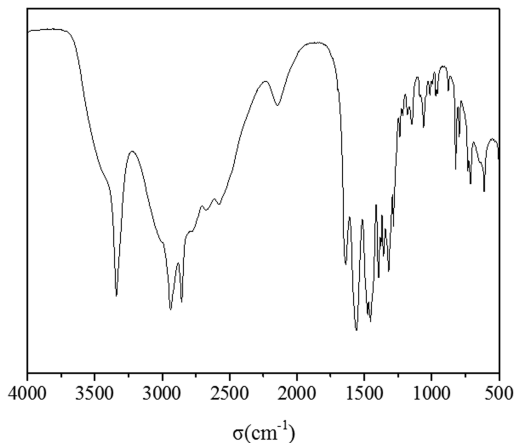


图 7 产品 HMD 的红外谱图

Figure 7 FT-IR spectrum of obtained HMD sample

2.7.2 ^1H NMR 分析 图 8 是产物 HMD 的 ^1H NMR 谱图(D_2O 为溶剂)。化学位移值 $\delta=1.23\sim 1.25$ 出现的多重峰是距离 $-\text{NH}_2$ 最远的 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个质子; 化学位移值 $\delta=1.34\sim 1.37$ 出现的多重峰是中间 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个质子, 化学位移值 $\delta=2.51\sim 2.54$ 是与 $-\text{NH}_2$ 相邻的 $-\text{CH}_2-$ 上的 2 个质子。经 IR 和 ^1H NMR 确认了产物为 HMD。

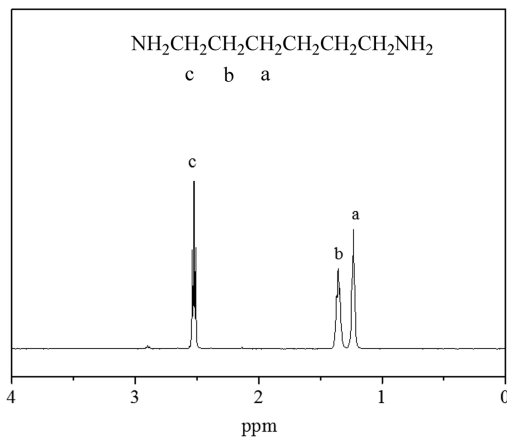


图 8 产品 HMD 的核磁谱图

Figure 8 ^1H NMR spectrum of obtained HMD sample

3 结论

以硫酸为催化剂, PA66 与甲醇发生酯交换反应, 回收了相应的产物 DMA 和 HMD。并优化出适宜

的反应条件为: $n(\text{PA66}):n(\text{硫酸})=1:2;n(\text{PA66}):n(\text{甲醇})=1:20$;温度为 120°C ;反应时间为 5h。在此条件下,PA66 完全转化,醇解产物 DMA 和 HMD 的收率分别达到 86.04%和 88.62%。该工操作步骤简单、产品纯度较高,有望为实现废旧 PA66 材料回收利用提供可行的方法。

参考文献:

[1] Patil D B, Madhamshettiwar S V. J Appl Chem, 2014, 2014: 1~8.
[2] Shukla S R, Harad Ajay M, Mahato D. J Appl Polym Sci, 2006,100(1): 186~190.
[3] Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. Philos T R Soc B, 2009, 364(1526): 2115~2126.
[4] Garforth A A, Ali S, Hernández-Martínez J, Akah A. Curr Opin Solid St M, 2004, 8 (6): 419~425.
[5] Holland B J, Hay J N. Polym Int, 2000, 49(9): 943~948.
[6] Smith J N, White G V, White M I, Bernstein R, Hochrein J M. J Am Soc Mass Spectr, 2012, 23(9): 1579~1592.
[7] Mckinney R J, Wilmington D. USP 5302756. 1994-04-12.
[8] Duch M W, Allgeier A M. Appl Catal A-Gen, 2007, 318(1/2): 190~198.
[9] 魏丹毅, 张振民, 王邃, 孙利民, 郭智勇. 一种用尼龙-66 解聚生产己二酸、己二胺的方法:中国, 101423478A. 2009-05-06.
[10] 王邃, 李海龙, 张振民, 孙利民, 魏丹毅. 中国专利 101857540A. 2010-10-13.
[11] Meng L, Zhang Y, Huang Y, Shibata M, Yosomiya R. Polym Degrad Stab, 2004, 83(3): 389~393.

Preparation of Dimethyl Adipate by Alcoholysis of Waste Nylon 66

HUANG Mei¹, LIU Fu-sheng^{1*}, SONG Xiu-yan^{2*}, SONG Zhan-qian¹

(1. College of Chemi cal Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;
2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, China)

Abstract:The methanolysis of nylon 66 (PA66) was investigated using concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) as a catalyst. The structures of the products were characterized by FT-IR and ^1H NMR, and the results showed that the obtained products are dimethyl adipate (DMA) and hexamethylene diamine (HMD), respectively. Using $\text{L}_9(3^4)$ orthogonal experiment, the effects of temperature, time, H_2SO_4 dosage and methanol dosage on the methanolysis reaction were studied. And the optimum reaction conditions were obtained: the molar ratio of PA66 to H_2SO_4 is 1:2, the molar ratio of PA66 to methanol is 1:20, reaction temperature is 120°C , reaction time is 5h. Under these conditions, the conversion of PA66 was 100%, the yields of DMA and HMD were reached to 86.04% and 88.62%, respectively.

Key words:Nylon 66; Alcoholysis; Dimethyl adipate; Hexamethylene diamine